Verbindungen von Metallsalzen mit Nitrilen und Isonitrilen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 6. Juli 1908

von

Günther Bugge
aus Wiesbaden.

München
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1908.

Verbindungen von Metallsalzen mit Nitrilen und Isonitrilen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 6. Juli 1908

von

Günther Bugge
aus Wiesbaden.

München
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1908.

Meinen Eltern gewidmet.

Vorliegende Arbeit entstand im chemischen Laboratorium des Staates zu München auf Anregung und unter der liebenswürdigen Leitung meines hochverehrten Lehrers Prof. Dr. K. A. Hofmann. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalt.

	Seite
I. Einleitung	9
II. Ergebnisse der Arbeit	14
III. Experimenteller Teil	17
1. Verbindungen von Platinchlorür mit Nitrilen und Isonitrilen	17
2. Verbindungen von Iridium- und Palladiumsalzen mit Isonitrilen	23
3. Versuche, Nitrile und Isonitrile an Quecksilber, Silber und Kupfer anzulagern	25
4. Verhalten von Kobalt- und Eisensalzen gegen Nitrile und Isonitrile	28
5. Kaliummolybdänylcyanid	33
6. Kristallisierte Eisenmethylate	35
IV. Bemerkungen zur Ausführung der Analysen	39

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548315_0079

Einleitung.

Durch Erhitzen der Jodide der Alkoholradikale mit Cyansilber erhielt A. Gautier[1]) im Jahre 1865 Flüssigkeiten von sehr unangenehmem Geruch, die Karbylamine oder Isonitrile, die sich als Isomere der schon länger bekannten Nitrile erwiesen. Zu denselben Körpern gelangte vier Jahre später A. W. Hofmann[2]), indem er Chloroform und alkoholisches Kali auf primäre Amine einwirken liefs.

Schon Gautier[3]) nahm an, dafs die Karbylamine zweiwertigen Kohlenstoff enthalten. Er schrieb: „Es ist also unmöglich, diesen Körpern eine andere Konstitution zuzuerkennen wie die durch die Formel $Az\begin{cases}C''\\R'\end{cases}$ angedeutete, und das alleinstehende Kohlenstoffatom kann nur zweiwertig sein."

Nef[5]) hat bei der experimentellen Begründung seiner Lehre vom zweiwertigen Kohlenstoff diese Gautiersche Formulierung sicher gestellt.

Für die Blausäure gelangte Gautier zur Annahme der Nitrilformel $Az(CH)'''$, unter anderm deshalb, weil sie sich wie die Alkylcyanide mit den Halogenwasserstoffsäuren zu leicht zersetzbaren Körpern verbindet, nicht dagegen mit den sauerstoffhaltigen Mineralsäuren; die Isonitrile verhalten sich ihrer angeblich stark basischen Natur entsprechend anders, indem sie sich mit Halogenwasserstoff-

1) Ann. Chim. Phys. [4] 17, 205.
2) Ann. 144, 114; 146, 107.
3) Ann. Chim. Phys. [4] 17, 210.
4) Ann. 270, 269 (1892).
5) Ann. 270, 269 (1892).

säuren wie auch mit Sauerstoffsäuren zu beständigen Körpern vereinigen. Ferner soll nach Gautier die Blausäure, entgegen dem Verhalten der Isonitrile, nicht mit Jodalkyl reagieren.

Nef zeigte aber, dafs den Karbylaminen gar nicht die starken basischen Eigenschaften zukommen, die Gautier ihnen zuschrieb. Schon die Tatsache, dafs man Isonitril vom basischen Anilin mit verdünnter Salzsäure trennen kann, spricht dagegen. Die Energie, mit der sich die Isonitrile mit den Halogenwasserstoffsäuren verbinden, ist nach Nef eine Folge der Anwesenheit eines zweiwertigen Kohlenstoffatoms. Die experimentelle Untersuchung des Verhaltens der Blausäure und der Isonitrile gegenüber Halogenwasserstoffsäuren und Jodalkyl, durch die Gautiers Angaben in einigen Punkten richtig gestellt wurden, führte Nef zur Annahme der Isonitrilformel für die Blausäure. Darauf deuten ebenfalls die physiologischen Eigenschaften der Blausäure hin. Ihre Giftigkeit stellt sie in Parallele mit dem Kohlenoxyd, in dessen Formel man bekanntlich ein zweiwertiges Kohlenstoffatom annimmt.

Auch die äufserst geringe Leitfähigkeit sowie die thermochemischen Daten der Blausäure machen es, wie Ostwald[1]) und Thomson[2]) ausgeführt haben, wahrscheinlicher, dafs ihr die Isonitrilkonstitution zukommt. Allerdings sind die daraus sich ergebenden Schlüsse nicht zwingend, da Cyanwasserstoff, als erstes Glied einer homologen Reihe, sehr wohl Abweichungen in seinen physikalischen Konstanten von der Regelmäfsigkeit zeigen kann, die in der gleichmäfsigen Änderung dieser Konstanten bei den übrigen Gliedern einer homologen Reihe zum Ausdruck kommt.

Was die Metallcyanide anbetrifft, so entschied sich Nef für sie ebenfalls zugunsten der Isonitrilformel. Denn die einfachen Cyanide, z. B. das Cyankalium, sind sehr reaktionsfähige Körper, die mit Alkylhypochlorit, Chlorcyan und Säurechloriden leicht Additionsverbindungen geben nach dem allgemeinen Schema:

$$KNC + xy = KN:C\begin{matrix}x\\y\end{matrix}$$

1) Lehrbuch, II, 5, 849 (1. Auflage).
2) Pogg. 138, 201 (1869).

So stellte er z. B. cyanimidokohlensaures Äthyl aus Cyankalium und Äthylhypochlorit dar, eine Reaktion, bei der sich zunächst eine vermittelnde Zwischenverbindung bildet:

$$KNC + C_2H_5OCl = KNC\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}$$

$$KNC\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} + KNC = KN{=}C(OC_2H_5)(ClC{:}NK)$$

$$KNC.OC_2H_5\ (ClC{:}NK) + H_2O = HN{:}C(OC_2H_5)(C{:}N) + KOH + KCl$$

Ebenso entsteht Cyanimidokohlensäureäthyl aus Cyankalium und Chlorcyan:

$$KN{:}C + ClCN = KNC\begin{matrix}Cl\\CN\end{matrix}$$

$$KN{:}C\begin{matrix}Cl\\CN\end{matrix} + HOC_2H_5 = HN{:}C\begin{matrix}OC_2H_5\\C{:}N\end{matrix}$$

Analog verläuft die Einwirkung von Isonitrilen auf Säurechloride:

$$RN{:}C + Cl(COCH_3) = RNC\begin{matrix}Cl\\COCH_3\end{matrix}$$

Wenn das Cyankalium die Struktur eines Isonitrils hat, dann sollte man durch Einwirkung von Halogenalkyl oder Alkylsulfat das entsprechende Isonitril erhalten.

Während aber das Cyankalium mit Jodalkyl neben wenig Isocyanid der Hauptsache nach Alkylcyanid liefert, entsteht aus Cyansilber und Jodalkyl vorwiegend Isonitril.

Man könnte die gleichzeitige Bildung von Nitril und Isonitril unter der Voraussetzung, dafs in den Metallcyaniden Isonitrilverbindungen vorliegen, auf verschiedene Art erklären:

Die Gautiersche Annahme einer isomeren Umlagerung der anfangs gebildeten Isonitrile ist, wie Wade[1]) gezeigt hat, nicht zulässig. Dieser Forscher hat die genauen Bedingungen, insbesondere die Temperaturverhältnisse untersucht, die zur Umlagerung von Isonitril in Nitril erforderlich sind. Er kommt zum Schlufs, dafs diese Bedingungen bei der Darstellung von Nitril aus Cyankalium zum Teil nicht erfüllt sind.

Auch die von Laar[2]) angenommene Hypothese einer tautomer reagierenden Cyanwasserstoffsäure trägt den Tatsachen nicht Rechnung. Sie erklärt zwar die oben erwähnte Reaktion dadurch, dafs zwei durch die Tautomerie der Säure bedingte Reihen von Metallcyaniden angenommen werden. Aber sie vermag nicht das entgegengesetzte Verhalten des Cyansilbers gegen Alkyl- und Acylhalogen verständlich zu machen. Während nämlich, wie erwähnt, aus Cyansilber und Halogenalkyl zur Hauptsache Isonitril entsteht, bilden sich mit Benzoylchlorid[3]) und Acetylchlorid[4]) grofse Mengen von Acylcyaniden, die unzweifelhaft Nitrile sind[5]). Man müfste also, wenn man die Laarsche Hypothese beibehalten wollte, die höchst unwahrscheinliche Annahme machen, dafs die Mengenverhältnisse, in denen die beiden tautomeren Formen des Cyansilbers auftreten, von den damit reagierenden Chloriden abhängen.

Nef erklärt die Bildung der Nitrile aus den Isonitrilen durch die Annahme primär entstehender Additionsverbindungen, die dann auftreten, wenn das Metall stark positiv ist:

$$KNC\begin{matrix}J\\ C_2H_5\end{matrix} = KJ + N : CC_2H_5.$$

Der quantitative Verlauf der Reaktionen zwischen Metallcyaniden und Alkylhalogen ist genauer von Guillemard[6]) untersucht worden. Auch seine Resultate machen die Isonitrilformel für die Metallcyanide wahrscheinlich.

Aus der Anwesenheit von zweiwertigem, also ungesättigtem Kohlenstoff in den Metallcyaniden erklärt sich deren auffallende

1) Proceed. chem. Soc. 18, 65—67.
2) Ber. 1885, 18, 648.
3) Ann. [1832] 3, 267.
4) Ann. [1861] 120, 334.
5) Ber. [1878] 11, 1563.
6) Compt. rend. 144, 326 [1907]; Bull soc. chem. Fr. [4] 1, 530 [1907].

Fähigkeit zur Bildung von Komplexen. Als einfaches Cyanid eines Schwermetalls ist mit Sicherheit nur das Cyanquecksilber bekannt. Das Molekulargewicht vom Cyansilber, Cyangold, Cyanpalladium und anderen kann wegen der Unlöslichkeit dieser Körper nicht bestimmt werden.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daſs diese Cyanide Polymere des einfachen Moleküls Me—N=C sind; denn die Metallcyanide können unter einander Verbindungen eingehen, und wenn sich z. B. Cyansilber mit Cyankalium sofort vereinigt, dann ist auch anzunehmen, daſs die Cyansilbermoleküle untereinander diese Fähigkeit äuſsern.

Bei den beständigsten komplexen Cyaniden, die sich vom zwei- und dreiwertigen Eisen, vom dreiwertigen Kobalt, vom zweiwertigen Platin ableiten, versagen die bekannten Cyanreaktionen. Auch die physiologische Wirksamkeit ist kaum mehr vorhanden.

Man hat wiederholt versucht[1]), Di- oder Tricyanmoleküle zur Erklärung des abnormen Verhaltens solcher Doppelcyanide heranzuziehen; ferner hat man angenommen, daſs in den beständigen Doppelcyaniden die Cyangruppe anders konstruiert sei als in den einfachen Cyaniden, daſs also z. B. das Ferrocyankalium vom Nitril der Ameisensäure H.C:N abzuleiten sei.

Daſs polymere Blausäuremoleküle, wie Di- oder Tricyanwasserstoff, in den Ferrocyaniden nicht vorhanden sind, geht aus den Arbeiten von K. A. Hofmann über die Eisenpentacyanide hervor[2]).

Eine Entscheidung darüber, ob die komplexen Cyanide vom Nitril der Ameisensäure oder vom Isonitril (Imid des Kohlenoxyds) sich ableiten, kann der Vergleich der Nitrile mit den Isonitrilen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Metallsalze erbringen.

Läſst sich nachweisen, daſs die Anlagerung von Isonitrilen an Metallchloride zu ähnlich beständigen Komplexen führt, wie es die komplexen Doppelcyanide sind, und daſs Nitrile sich mit Metallchloriden nicht oder nur locker verbinden, dann darf man die beständigen komplexen Cyanide als Verbindungen der normalen Blausäure H.N:C, die den Isonitrilen entspricht, auffassen. Diese Untersuchung bildete den Gegenstand vorliegender Arbeit.

---

1) S. Erlenmeyers Lehrbuch: Cyanide.
2) Ann. 312, 1.

Ergebnisse der Arbeit.

Es zeigte sich, dafs die Isonitrile in dem Bestreben, sich mit Metallsalzen zu vereinigen, den Metallcyaniden viel näher kommen wie die Nitrile, dafs also auch in der Formel der Metallcyanide grofser Wahrscheinlichkeit nach ein zweiwertiges Kohlenstoffatom anzunehmen ist.

Platin, Iridium, Palladium, Eisen und Kobalt liefern in Form ihrer Chloride bzw. Chlorüre gut kristallisierte Verbindungen mit Isonitrilen, die sich durch grofse Beständigkeit auszeichnen.

Allerdings führte die Untersuchung auch zu kristallisierten Verbindungen von Metallsalzen mit Nitrilen, wie z. B. Cl_2Pt, $(C_6H_5C : N)_2$ und Cl_2Pt, $(CH_3C : N)_2$; aber die Bildung dieser Körper verläuft so auffallend träge, und ihre Beständigkeit ist so gering, dafs sie als Analoga zu den Doppelcyaniden nicht in Betracht kommen. Als solche können in den untersuchten Fällen nur die Isonitrile gelten.

Bemerkenswert ist die Übereinstimmung, dafs die stabilsten einfachen Schwermetallcyanide, die gegen Blausäure und Cyankalium das geringste Vereinigungsstreben äufsern, auch gegenüber den Isonitrilen keine Neigung zur Anlagerung zeigen. Quecksilbercyanid z. B., das sich ja auch mit Blausäure nicht dauernd vereinigt, kristallisiert aus wässeriger oder methylalkoholischer Mischung mit Phenyl- und Äthylcarbylamin vollkommen unverbunden aus, ebenso wie es auch mit Benzonitril keine Verbindung liefert.

Cyansilber und Cyankupfer vereinigen sich mit Isonitrilen zu wenig beständigen Körpern; Benzonitril läfst sich dagegen nicht anlagern. Damit stimmt überein, dafs diese Metallcyanide sich auch mit Blausäure nur locker oder gar nicht verbinden.

Von Anlagerungen der Isonitrile an Eisenhalogenverbindungen wurden folgende Körper in schön kristallisiertem Zustand erhalten:

1. Ferrichlorid-dis-äthylkarbylamin, $FeCl_3$, $2C_2H_5NC$.
2. Ferrichlorid-tris-phenylkarbylamin, $FeCl_3$, $3C_6H_5NC$.
3. Oxydiferrichlorid-tetrakis-äthylkarbylamin, OFe_2Cl_4, $4C_2H_5NC$.
4. Oxydiferrichlorid-pentakis-äthylkarbylamin, OFe_2Cl_4, $5C_2H_5NC$.

Diese Körperklasse vermittelt den Übergang von den Doppelcyaniden zu den Chlorosalzen und zeigt, dafs ähnlich wie von den zur koordinativen Vereinigung neigenden Metallcyaniden auch von den entsprechenden Chloriden bindende Kräfte ausgehen, die sich gegen die Karbylamingruppen der Isonitrile äufsern. Die scheinbare Sonderstellung der Doppelcyanide, der zuliebe man Di- und Tricyangruppen annehmen zu müssen glaubte, wird durch die Existenz dieser gemischten Mittelformen beseitigt.

Mit Acetonitril konnten vergleichbare Reaktionen nicht erhalten werden.

Auch an freie Ferrocyanwasserstoffsäure läfst sich Isonitril anlagern. Es gelang mir, eine kristallisierte Verbindung $FeCy_6H_4$, $1C_2H_5NC$, zu isolieren. Die Versuche, Nitrile mit Ferrocyanwasserstoffsäure zu vereinigen, ergaben keine Resultate.

Wie sich Metallcyanide bzw. Isonitrile an Salze anlagern, so können auch Oxyde an Stelle der Salze treten. Ein interessantes Beispiel für eine solche Verbindung ist das Molybdänylkaliumcyanid $MoO_2 . 4CNK . 6H_2O$, das von K. A. Hofmann und v. d. Heide[1]) zuerst dargestellt und beschrieben wurde. Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde durch neue Analysen und Ermittlung einiger physikalischen Konstanten festgestellt.

Wie erwähnt stehen die Nitrile den Isonitrilen, was Anlagerungsfähigkeit an Metallsalze anbetrifft, bedeutend nach. Die Verbindung $PtCl_2 . 2CH_3CN$ bot jedoch insofern besonderes Interesse,

---

1) Z. f. an. Ch. 12 [1896] 278.

als sie mit Silber- und Thalliumsalzen einen prachtvoll blauen Körper lieferte, der sich auch isolieren liefs. Analyse und Reaktionen kennzeichneten ihn als substituiertes Acetamid von der Zusammensetzung $(CH_3CO.NH)_2Pt.1H_2O$.

Gelegentlich der Versuche über die Einwirkung von Isonitrilen auf alkoholische Eisensalzlösungen wurde gefunden, dafs Methylalkohol sehr leicht zugängliche, gut kristallisierte und beständige Ferrite liefert, wenn Säuren, wie Essigsäure oder Ameisensäure, zugegen sind. In minderem Grad kommt auch dem Äthylalkohol diese Fähigkeit zu, so dafs sich durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Aussicht eröffnet, eine gröfsere Anzahl von Acidoeisenäthern zu gewinnen. Folgende Vertreter dieser Körperklasse wurden isoliert:

1. Dimethoxy-ferriformiat, $(CH_3O)_2FeO_2CH$.
2. Dimethoxy-ferriacetat, $(CH_3O)_2FeO_2C.CH_3$.

Experimenteller Teil.

1. Verbindungen von Platinchlorür mit Nitrilen und Isonitrilen.

Platinchlorür-dis-phenylkarbylamin.

Zur Darstellung dieses Körpers vermischt man unter starkem Umrühren eine wässerige Lösung von 6 g Kaliumplatinchlorür mit 2 ccm Phenylisonitril, gelöst in reinem Äther. (Das Phenylkarbylamin wird am besten nach Nef[1]) aus Anilin, Chloroform und Kalilauge dargestellt.) Sofort fällt in quantitativer Ausbeute das prachtvoll purpurfarbene Produkt aus, das nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther völlig rein ist.

Über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet erscheint das aus kleinen Prismen bestehende Kristallpulver violett. Es löst sich in keinem gebräuchlichen Solvens unverändert auf, nimmt aber beim Befeuchten mit absolutem Äther eine purpurrote, mit Benzol eine blutrote Farbe an. Woher diese Veränderungen rühren, konnte nicht festgestellt werden; doch erinnert die Erscheinung an den prachtvollen Pleochroismus der Doppelcyanüre des Platins.

Analysen:

0,1129 g Substanz: 0,0463 g Pt,
0,2245 g Substanz: 0,0912 g Pt; 0,1324 g AgCl,
0,0825 g Substanz: 0,1119 g CO_2; 0,0190 g H_2O,
0,0986 g Substanz: 0,0056 g N.

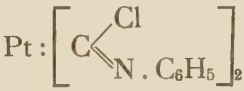
$PtCl_2 . 2C_6H_5NC$.

Ber.: 41,12 % Pt, 14,98 % Cl, 35,75 % C, 2,12 % H, 5,96 % N.
Gef.: 40,97, 40,62 % Pt, 14,60 % Cl, 36,90 % C, 2,56 % H, 5,70 % N.

1) Ann. 270, 274.

Gegen Wasser und verdünnte Laugen ist diese Verbindung auffallend beständig. Selbst eine heifse Lösung von Schwefelkalium wirkt nur langsam ein, wobei schliefslich reines Isonitril entweicht.

Will man sich die Struktur dieser Substanz im Sinne der Valenzlehre deuten, so läfst sich denken, dafs durch das zweiwertige Kohlenstoffatom eine Aufspaltung des Platinchlorürs im Sinne der Formel



erfolgt sei. Dagegen spricht aber zunächst die enorme Schnelligkeit, mit der die Bildung stattfindet, insbesondere, wenn man weifs, dafs Schwefelwasserstoff, der doch schliefslich das sehr stabile Schwefelplatin liefert, auf eine wässerige Lösung von Kaliumplatinchlorür erst im Verlaufe mehrerer Stunden sichtbar einwirkt. Auch ist zu beachten, dafs die Lösung während und nach der Fällung des Körpers sauer reagiert und demgemäfs die Bildung eines platinierten Formanilids zu erwarten wäre, falls primär die Verbindung der oben angenommenen Konstitution entstünde.

Die starre Bindung des Chloratoms, die sich auch darin kundgibt, dafs die Substanz sich mit kalter Silbernitratlösung nicht verändert (erst nach mehrstündigem Verweilen erfolgt Abscheidung von metallischem Silber), trotzt lange Zeit der Einwirkung von heifser Lauge und gestattet eine einfache Anlagerung von Ammoniak.

Behandelt man nämlich das Platinchlorür-dis-phenylkarbylamin mit konzentriertem Ammoniakwasser, so entsteht ein weifses, schwer lösliches Pulver, das nach dem Auswaschen aufser den organischen Gruppen viel Chlor, Platin und Ammoniak enthält, woraus seine Zugehörigkeit zur Gruppe der Platosammine folgt. Die Zähigkeit, mit der die Chloratome im Molekül haften, ist mit der oben stehenden Formel nicht vereinbar und kann nur auf der Bindung an Platin beruhen. Dafs zudem das Isonitril ohne wesentliche Veränderung an das Platinchlorür nur (allerdings sehr fest) angelagert ist, ergibt sich sowohl aus der Tatsache, dafs hier Schwefelkaliumlösung Phenylisonitril abspaltet, als auch aus der für die Isocyanide charakteristischen Empfindlichkeit gegen starke Säuren. Konzentrierte kalte Schwefelsäure greift nämlich die Substanz augenblicklich an unter Bildung eines gelben, in der Säure löslichen Körpers.

Die nach alledem wohlbegründete Formel $Cl_2Pt(C_6H_5.N:C)_2$ kennzeichnet die Parallele mit den Doppelcyaniden, mit den Ha-

logenoplatodiamminen und den Halogenoplatoalkylsulfiden. Nimmt man an, dafs die noch entfaltbaren Hauptvalenzen der beiden Karbylatome als solche den Zusammenhang mit dem Platin bewirken, so mufs man dieses für sechswertig oder — im Hinblick auf das starke Bestreben der Isonitrile, sich zu polymerisieren, eine teilweise Absättigung der Kohlenstoffvalenzen untereinander zugebend — für vierwertig erklären. Doch erfordert eine solche Betrachtung die eingehende Berücksichtigung auch der zahlreichen übrigen komplexen Platosoverbindungen und der sämtlichen Doppelcyanide, bevor man ihren Wert beurteilen kann.

L. Rambergs Beobachtungen, die mir leider früher nicht zugänglich waren[1]) und erst später[2]) in den Berichten veröffentlicht wurden, stimmen mit diesen Resultaten im ganzen überein.

Nach Ramberg existiert die Plato-isonitrilverbindung in zwei isomeren Formen. Er ermittelte auch des näheren, welche von beiden mit der später zu besprechenden Benzonitrilverbindung speziell vergleichbar ist. Für die hier erörterte Frage genügte die Tatsache, dafs Phenylisocyanid aus Platinchlorürkaliumlösung sofort ein sehr beständiges purpurrotes Produkt von der Analysenformel $PtCl_2 . 2C_6H_5 . N:C$ fällt.

Platinchlorür-tris-äthylkarbylamin.

Um diesen Körper darzustellen, versetzt man eine Lösung von etwa 4 g Kaliumplatinchlorür mit 1,8 g Äthylkarbylamin und absolutem Alkohol. Die filtrierte Flüssigkeit gibt beim Eindunsten im Vakuum ein gelbes Harz, das sich in absolutem Alkohol zum gröfsten Teil auflöst. Das beim Eindampfen dieser Lösung wieder zurückbleibende gelbe Harz wird jetzt mit absolutem Äther behandelt und nach dem Trocknen über Schwefelsäure in heifsem, absolut trockenem Chloroform gelöst. Beim Erkalten der Lösung erstarrt sie kristallinisch. Durch wiederholtes Ausziehen mit heifsem absolutem Chloroform und Eindunsten über Schwefelsäure im Vakuum erhält man die Substanz rein in Form von weifsen strahlig-fächerförmigen Kristallen, die bei 98—99° schmelzen.

---

1) Gedruckt bei Hakan Ohlsson, Lund, 1903.
2) Ber. 40, 2578 [1907].

Charakteristisch für diesen Körper ist das starke hygroskopische Verhalten, das die genaue Analyse sehr erschwert. Zur Analyse gelangte ein nicht aus Chloroform umkristallisiertes, über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknetes Produkt vom Schmelzpunkt 103°:

0,5713 g Substanz: 0,2597 g Pt,
0,5713 g Substanz: 0,3699 g AgCl,
0,4872 g Substanz: 0,2153 g Pt,
0,4872 g Substanz: 0,3131 g AgCl,
0,4257 g Substanz: 0,3791 g CO_2, 0,1573 g H_2O.

$PtCl_2 . 3C_2H_5NC$.

Ber.: Pt 45,24 %, Cl 16,47 %, C 25,05 %, H 3,48 %.
Gef.: Pt 45,47, 44,19 %, Cl 16,02, 15,90 %, C 24,29 %, H 4,11 %.

Die wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat sofort einen gelblich-weifsen, schnell dunkler werdenden Niederschlag, der auf Zusatz von Salpetersäure zum Teil in Lösung geht, so dafs rein weifses Chlorsilber hinterbleibt.

Platinchlorür-dis-benzonitril.

Dieser Körper scheidet sich aus einer wässerigen Lösung von 2 g Kaliumplatinchlorür sehr langsam bei Zimmertemperatur aus, wenn man eine Lösung von etwa 3 ccm Benzonitril in Äther zusetzt. Zuerst wird etwas Platin gefällt; man mufs daher das erste dunkel gefärbte Produkt abfiltrieren. Nach etwa 14 Tagen erhält man aus dem Filtrat gelbe Kristalle, die nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther doppelbrechende, blafsgelbe Prismen darstellen.

0,1010 g Substanz: 0,0424 g Pt,
0,1328 g Substanz: 0,0819 g AgCl.
0,1044 g Substanz: 0,1382 g CO_2, 0,0226 g H_2O.

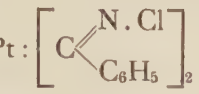
$PtCl_2 . 2C_6H_5CN$.

Ber.: Pt 41,12 %, Cl 14,98 %, C 35,75 %, H 2,12 %.
Gef.: Pt 41,98 %, Cl 15,27 %, C 36,11 %, H 2,40 %.

Danach ist die Verbindung isomer mit dem Platinchlorür-disisonitril, ohne aber sonst irgend welche Ähnlichkeit zu zeigen[1]). Mit heifser Natronlauge, schneller mit warmer Cyankaliumlösung, erfolgt Lösung unter Abspaltung von Benzonitril. Säuren, auch kon-

1) Ramberg, Ber. 40, 2578 (1907).

zentrierte Schwefelsäure, greifen verhältnismäfsig langsam an; Silbernitrat wirkt auch nach 24 Stunden nicht sichtbar ein. Dadurch wird die Annahme eines substituierten Ammoniumsalzes, wie



ausgeschlossen, und die Formulierung im Sinne einer Koordinationsverbindung, $Cl_2Pt(C_6H_5CN)_2$, scheint gerechtfertigt. Die hierin den Zusammenhang bewirkenden Nebenvalenzen haben unzweifelhaft ihren Sitz am Stickstoffatom des unversehrt gebliebenen Benzonitrils.

Platinchlorür-dis-acetonitril.

Mischt man 2 g Kaliumplatinchlorür, 40 ccm Wasser, und 3 g Acetonitril, so scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur binnen acht Tagen blafsgelbe doppelbrechende Prismen mit aufgesetzten Domen ab, die meist in rautenförmiger Anordnung gruppiert sind. Die Substanz wird wie oben gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,2303 g Substanz: 0,1302 g Pt,
0,1139 g Substanz: 0,0966 g AgCl,
0,1568 g Substanz: 0,0815 g CO_2,
0,1013 g Substanz: 0,0187 g H_2O,
0,0986 g Substanz: 0,00784 g N.

$PtCl_2 . 2CH_3CN$.

Ber.: Pt 56,03%, Cl 20,38%, C 13,80%, H 1,72%, N 8,07%.
Gef.: Pt 56,54%, Cl 20,97%, C 14,17%, H 2,05%, N 7,95%.

Wasser löst diese Substanz in der Hitze allmählich auf, Natronlauge und verdünnte Schwefelsäure zeigen nur schwache Einwirkung. Gelbes Schwefelammon liefert eine intensiv rotbraune Lösung, die im auffallenden Licht oliv erscheint (Kaliumplatinchlorür gibt mit Schwefelammon zunächst nur gelbe Lösung). Silbernitratlösung spaltet fast augenblicklich Chlorsilber ab; nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit über dem Chlorsilber indigoblau gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt nur langsam ein. Konzentriertes Ammoniakwasser löst vollständig, beim Eindunsten scheiden sich farblose Nadeln eines Ammins ab, das beim trockenen Erhitzen Platin, Salmiak und Acetamid liefert.

Von besonderem Interesse war die Einwirkung des Silbernitrats auf den Körper, und die auffallend blaue Farbe, die hierbei auftrat, forderte zu näherem Eingehen auf diese Reaktion auf. Es gelang, den blauen Körper zu isolieren und als Platoacetamid zu erkennen.

Platoacetamid.

Weil die Entfernung des überschüssigen Silbernitrats Schwierigkeiten bereitet, wurde an seiner Stelle das Sulfat gewählt, das zu gleichen Teilen mit Platinchlorür-dis-acetonitril und der fünffachen Menge Wasser nach mehrstündigem Schütteln bei Zimmertemperatur in derselben Weise wie das Nitrat wirkt. Wenn die Blaufärbung nicht mehr zunimmt, vermischt man mit dem zehnfachen Volumen Methylalkohol, filtriert und fällt den Farbkörper mit überschüssigem reinem Äther. Bei Wiederholung dieses Verfahrens und langsamem Ätherzusatz kristallisiert die tiefblaue Verbindung mit roten Reflexen, wobei die Anwesenheit von etwa 0,1% freier Schwefelsäure günstig ist.

Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd wurde die Analyse nach den üblichen Methoden durchgeführt:

0,1247 g Substanz: 0,0736 g Pt,
0,1208 g Substanz: 0,0655 g CO_2, 0,0345 g H_2O,
0,1152 g Substanz: 0,00956 g N.
(Der Stickstoff wurde mit Natronkalk als Ammoniak bestimmt.)

$Pt(NH.CO.CH_3)_2$, $1H_2O$.
Ber.: Pt 59,21%, C 14,59%, H 3,07%, N 8,54%.
Gef.: Pt 59,02%, C 14,78%, H 3,16%, N 8,30%.

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in wässeriger Lösung ergab das Molekulargewicht M = 334, statt 329 der obigen Formel.

Dies und die Beständigkeit der blauen Lösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure, Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumbikarbonat zeigt, dafs die wässerige Lösung nicht kolloidal ist.

Die Lichtabsorption erstreckt sich auf das äufsere, weniger brechbare Rot und auf das Gelb in der Nähe der Natriumlinie.

Um die Oxydationsstufe des Platins festzustellen, wurde die Lösung mit starker Salzsäure vermischt und nach Zugabe der berechneten Menge Chlorkalium im Vakuum über Schwefelsäure ein-

gedunstet. Hierbei erfolgt nur eine langsame Spaltung, wobei die Farbe von blau nach violett und rot übergeht. Schliefslich kristallisieren 90% des Gesamtplatingehaltes als Platinchlorür-chlorkalium aus, während nur sehr wenig Kaliumchloroplatinat gebildet wird. Die Verbindung enthält also das Platin in der zweiwertigen Form, was auch nach der Art der Darstellung zu erwarten war.

Dafs diesem „Platinblau" Acetamid zugrunde liegt, liefs sich daraus schliefsen, dafs Platinchlorür-chlorkalium und Acetamid in wässeriger Lösung nach Zusatz von Silbernitrat allmählich die gleiche Blaufärbung liefert. Auch ohne die Gegenwart von Silbernitrat verbindet sich Platinchlorür mit Acetamid zu intensiv violett gefärbten Stoffen. Diacetamid dagegen verändert das Platinchlorürchlorkalium auch nach wochenlangem Digerieren nicht.

Die Bildung eines Acetamids aus dem Platinchlorür-dis-acetonitril und Silbersalzlösung ist leicht zu verstehen; denn unter zunächst erfolgender Fällung von Chlorsilber tritt Salpetersäure oder Schwefelsäure in Freiheit, da diese Säuren mit Platin keine wasserbeständigen Verbindungen eingehen. Durch die so auftretende saure Reaktion wird die Wasseranlagerung an das Nitril bewirkt und so molekulares Oxyplato-acetamid gebildet, aus dem dann Wasser austritt, während Platin sich an Stickstoff durch normale Valenzen kettet.

Ist diese Vorstellung richtig, dann müssen auch andere Salze, die sich mit Platinchlorür unter Säureaustritt umsetzen, ähnlich wie Silbernitrat oder Silbersulfat wirken. In der Tat liefern sowohl Thallosulfat als auch Natriumacetat mit dem Platinchlorür-dis-acetonitril die charakteristische blaue Färbung. Auch ist es nicht erforderlich, die mehrere Tage in Anspruch nehmende Bindung von Platinchlorür an das Acetonitril abzuwarten, sondern man kommt zum selben Resultat, wenn man eine wässerige Platinchlorürlösung mit Natriumacetat versetzt und dann Acetonitril hinzufügt.

2. Verbindungen von Iridium- und Palladiumsalzen mit Nitrilen und Isonitrilen.

Iridiumchlorid-tris-phenylkarbylamin.

Setzt man zu einer filtrierten Lösung von Iridiumchlorid in Wasser eine Lösung von Phenylkarbylamin in absolutem Äther, so fällt sofort ein braungelber Niederschlag aus. Nach zwei Tagen wird abfiltriert, nachdem man sich überzeugt hat, dafs das Filtrat sauer reagiert. Der Niederschlag wird mit wenig Wasser, abso-

lutem Alkohol und absolutem Äther wiederholt ausgewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,0126 g Substanz: Ir 0,0040 g,
0,0546 g Substanz: AgCl 0,0393 g,
0,0608 g Substanz: CO_2 0,0916 g, H_2O 0,0153 g.

$IrCl_3 . 3C_6H_5NC$.
Ber.: Ir 31,72%, Cl 17,50%, C 41,41%, H 2,47%.
Gef.: Ir 31,74%, Cl 17,80%, C 41,07%, H 2,80%.

In Wasser ist die Substanz ziemlich schwer löslich. Auf Zusatz von heifser Natronlauge tritt starker Geruch nach Karbylamin auf. Mit Ammoniak entsteht eine bräunliche Fällung; das Filtrat gibt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat viel Chlorsilber.

Palladiumchlorür-tris-phenylkarbylamin.

Eine wässerige Lösung von Palladiumchlorür wird mit 1 ccm Phenylkarbylamin und 15 ccm Äther I versetzt. Nach zwei Tagen wird die braune harzartige Abscheidung, die sich in der noch stark nach Karbylamin riechenden Flüssigkeit gebildet hat, abfiltriert, mit Wasser und sehr wenig Alkohol und Äther gewaschen und in absolutem Alkohol gelöst. Aus der gelbroten Lösung fällt auf Zusatz von Äther ein gelber Niederschlag, der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,0563 g Substanz: Pd 0,0126 g,
0,0970 g Substanz: AgCl 0,0433 g,
0,0763 g Substanz: CO_2 0,1452 g, H_2O 0,0225 g.

$PdCl_2 . 3C_6H_5NC$.
Ber.: Pd 21,90%, Cl 14,59%, C 51,79%, H 3,08%.
Gef.: Pd 22,23%, Cl 14,68%, C 51,90%, H 3,34%.

Die Substanz ist in Wasser nicht löslich. Mit heifser Natronlauge tritt Karbylamingeruch auf. Heifses Wasser ruft dieselbe Wirkung hervor. Es bildet sich dabei eine bräunliche Lösung, die mit Silbernitrat und Salpetersäure Trübung gibt. Behandelt man das gelbe Pulver direkt mit Silbernitratlösung und Salpetersäure, so ist keine Veränderung sichtbar; erst beim Erwärmen tritt Dunkelfärbung

auf. Auf Zusatz von Ammoniakwasser entsteht der Geruch des Karbylamins. Das braungelbe, grün fluoreszierende Filtrat scheidet nach dem Ansäuern mit Salpetersäure massenhaft Chlorsilber aus.

Palladiumchlorür-tris-äthylkarbylamin.

Man stellt diesen Körper dar, indem man eine filtrierte Lösung von Palladiumchlorür mit einer Lösung von Äthylkarbylarmin in absolutem Äther versetzt. Nach drei Tagen ist noch deutlich Karbylamingeruch wahrnehmbar, die farblose Flüssigkeit ist aber unverändert. Erst im Vakuum tritt eine Abscheidung von blauschwarzem Metall ein, und zugleich bildet sich ein gelbliches Öl, das mit absolutem Alkohol extrahiert wird. Der alkoholische Auszug liefert beim Eindunsten im Vakuum grüngelbe Kristalle, die sich in heifsem Chloroform lösen und aus dieser Lösung im Vakuum in farblosen Nadeln wieder ausfallen. Die Substanz wird mit Äther I gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analysenresultate:
0,0690 g Substanz: Pd 0,0223 g,
0,0690 g Substanz: AgCl 0,0555 g,
0,1270 g Substanz: CO_2 0,1410 g, H_2O 0,0550 g.

$PdCl_2 . 3C_2H_5NC$.
Ber.: Pd 30,99%, Cl 20,76%, C 31,58%, H 4,39%.
Gef.: Pd 32,27%, Cl 19,90%, C 30,28%, H 4,81%.

(Vorstehende Analysen stimmen allerdings nicht befriedigend. Leider liefsen sich, da sehr wenig Material vorhanden war, die Analysen nicht wiederholen. Immerhin ist die angegebene Formel der Verbindung höchst wahrscheinlich.)

Beim Erhitzen der Substanz bildet sich Palladiummetall; zugleich tritt Karbylamingeruch auf. Auch beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure scheiden sich Flocken von metallischem Aussehen ab.

3. Versuche, Nitrile und Isonitrile an Quecksilber, Silber und Kupfer anzulagern.

Um das Verhalten der Nitrile und Isonitrile gegen Quecksilbersalze zu studieren, wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. 5 g Quecksilbercyanid, mit 100 ccm Methylalkohol versetzt, wurden in filtrierter Lösung mit 2 ccm Phenylkarbylamin, gelöst in

15 ccm Methylalkohol, gemischt. Die Flüssigkeit blieb zwei Tage lang verstopft stehen, ohne daſs eine Abscheidung bemerkt werden konnte. Der Karbylamingeruch blieb dabei bestehen. Nach dem Filtrieren und Eindunsten über Schwefelsäure im Vakuum zeigten sich in der stark nach Isonitril riechenden Masse Kristalle (Prismen), die sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Äther als reines Quecksilbercyanid erwiesen.

2. Quecksilbercyanid blieb in filtrierter wässeriger Lösung mit 1 ccm Phenylkarbylamin und 15 ccm Äther 24 Stunden verstopft stehen. Die Flüssigkeit roch stark nach Karbylamin, doch war keinerlei Abscheidung wahrzunehmen. Beim Eindunsten der klaren Lösung im Vakuum hinterblieb reines Quecksilbercyanid und unverändertes Karbylamin.

3. Eine wässerige Lösung von Quecksilbercyanid wurde mit Äthylkarbylamin versetzt und mehrere Tage lang zugestopft stehen gelassen. (Der Versuch wurde einmal mit selbstdargestelltem Karbylamin ausgeführt, ein anderes Mal mit dem Kahlbaumschen Präparat.) Es schied sich Quecksilbermetall in gröſserer Menge ab; eine Verbindung von Quecksilbercyanid und Karbylamin wurde nicht erhalten (Cyanid und Karbylamin blieben unverändert).

4. Quecksilbercyanid, einmal in Wasser, ein anderes Mal in Methylalkohol gelöst, wurde mit Benzonitril und absolutem Äther gemischt. In beiden Fällen war nach mehreren Tagen keinerlei Anlagerung an das Cyanid zu konstatieren.

5. 40 ccm einer klaren gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid wurden mit 3 ccm Benzonitril in 20 ccm Äther vier Wochen lang ohne Luftzutritt in Berührung gelassen. Es schieden sich farblose Kristalle ab, die sich aber bei näherer Untersuchung als Quecksilberchlorid identifizieren lieſsen. Eine Anlagerung des Nitrils an das Quecksilberchlorid war nicht zu erzielen.

6. 20 g Quecksilberchlorid und 10 g Natriumacetat, in 400 ccm Wasser gelöst, setzten sich auch nach mehrtägigem Stehen in Berührung mit 2,5 ccm Acetonitril nicht um. Beim Einengen der Flüssigkeit im Vakuum schieden sich farblose Kristalle aus. Ihr Verhalten beim trockenen Erhitzen und in Lösung gegen Kalilauge kennzeichnete sie als Quecksilberchlorid.

7. Ein Gemisch von 40 ccm Quecksilberchloridlösung (aus 20 g Quecksilberchlorid, 10 g Natriumacetat und 400 g Wasser) und 2 ccm Äthylkarbylamin zeigte nach zwei Tagen eine gelblich-weiſse Ausscheidung. Der auf Ton getrocknete Niederschlag enthielt 1,05%

Kohlenstoff, 1,42% Wasserstoff, eine nicht ablesbare Menge Stickstoff und als Rest Quecksilber und Chlor, war also Quecksilberchlorid mit einer minimalen Beimengung von Isonitril.

Verhalten des Silbercyanids gegen Nitrile und Isonitrile.

Schon E. Meyer[1]) erwähnt eine Verbindung AgCN, C_2H_5CN; aber erst später machte A. W. Hofmann[2]) deren Zusammenhang mit den Isonitrilen wahrscheinlich. Diese Verbindung wird so dargestellt, dafs man frisch ausgefälltes und ausgewaschenes Silbercyanid unter Äther mit 2 ccm Phenylkarbylamin in 30 ccm Äther zusammenbringt und 24 Stunden verstopft stehen läfst. Nach kurzem Auswaschen mit Äther I entspricht die Zusammensetzung dieses Körpers der Formel 2AgCN, C_6H_5NC. Wäscht man aber länger aus oder trocknet man im Vakuum, so entweicht fortwährend Isonitril.

Die dreimal ausgewaschene Substanz zeigte folgenden Analysenwert für Silber:

0,1077 g Substanz: AgCl 0,0819; Ag 57,23%.

Nach etwas längerem Auswaschen ergab sich folgender Wert:

0,1046 g Substanz: AgCl 0,0875; Ag 63,00%.

Eine noch länger ausgewaschene Substanz enthielt 64,75% Silber:

0,1081 g Substanz: AgCl 0,0930; Ag 64,75%.

Der Formel $2AgCN . C_6H_5NC$ entspricht ein Silbergehalt von 56,06%.

Mit Benzonitril verbindet sich Cyansilber nicht, wie folgender Versuch zeigte:

Versetzt man unter Äther Cyansilber mit Benzonitril und läfst man das Gemisch mehrere Tage verstopft stehen, so findet keine Veränderung statt. Denn filtriert man den festen Bestandteil der Flüssigkeit ab, wäscht ihn mit Äther und trocknet ihn im Vakuum, so erweist er sich als reines Cyansilber. Beim Erhitzen entweicht viel Cyan, aber kein Benzonitril.

---

1) J. f. pr. Ch. [1] 67, 147 (1856).

2) Ann. 144, 118 (1867).

Verhalten von Kupfersalzen gegen Nitrile und Isonitrile.

1. Trockenes Kupfercyanür wird mit 1,5 ccm Benzonitril und Äther acht Tage verstopft stehen gelassen. Man beobachtet dann, dafs sich ein dunkel gefärbter Niederschlag abgesetzt hat. Untersucht man die nach der beschriebenen Art getrocknete und gereinigte Substanz, so zeigt sich, dafs sie eine etwas alkalihaltige Kupfercyanverbindung ist, die beim trockenen Erhitzen viel Cyan, aber kein Benzonitril entwickelt.

2. Der unter 1. beschriebene Versuch wird mit Phenylkarbylamin wiederholt. Dabei bildet sich ein Körper, der beim trockenen Erhitzen viel Phenylkarbylamin entwickelt. Die Analyse zeigt, dafs sich drei Moleküle Kupfercyanür an ein Molekül Karbylamin zu einer allerdings schlecht charakterisierten Verbindung angelagert haben.

3. Mit Äthylkarbylamin bekommt man unter den obigen Bedingungen nach zwei Tagen eine stark nach Karbylamin riechende Substanz, die beim trockenen Erhitzen massenhaft Äthylkarbylamin abgibt. Wie der Geruch und die Analyse ergibt, ist ein allmählicher Verlust der flüchtigen Komponente nachzuweisen:

0,0728 g Substanz: CuO 0,0307 g,
0,1496 g Substanz: CO_2 0,2208; H_2O 0,0686 g.

$CuCN, 2C_2H_5NC$.
Ber.: Cu 31,76%, C 42,21%, H 5,02%.
Gef.: Cu 33,65%, C 40,25%, H 5,09%.

4. Kupferchlorür, in absolutem Alkohol aufgeschlämmt, vereinigt sich unter den mehrfach erwähnten Bedingungen mit Äthylkarbylamin zu einem bronzefarbigen Körper, der aber höchst unbeständig ist und infolgedessen durch Analyse nicht auf eine Formel zurückgeführt werden konnte.

4. Verhalten von Kobalt- und Eisensalzen gegen Nitrile und Isonitrile.

Kobaltchlorür-dis-äthylkarbylamin.

Man löst 5 g wasserfreies Kobaltchlorür in 50 ccm Methylalkohol und gibt dazu 3 ccm Äthylkarbylamin. Es tritt dabei sofort eine tiefgrüne Färbung auf. Der Überschufs des Lösungsmittels wird

im Vakuum weggedunstet. Dann kristallisieren nach einiger Zeit glänzend grüne Prismen aus, die im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. Steinmetz handelt es sich hier um rhombische Prismen mit Basis, Makro- und Brachydoma. Der Prismenwinkel beträgt 72°; Auslöschung erfolgt parallel den Prismendiagonalen. Die Ebene der zwei optischen Axen ist parallel der langen Prismendiagonale. Die Schwingungen parallel der langen Prismendiagonale sind hellblau, parallel der kurzen grünlich-blau.

Die Analyse führte zu folgenden Werten:

0,1247 g Substanz: 0,1381 g CO_2, 0,0483 g H_2O.
0,1393 g Substanz: 0,0342 g Co, 0,1673 g AgCl,
0,1731 g Substanz: 0,02108 g N.

$CoCl_2 . 2C_2H_5NC$.
Ber.: Co 24,58%, Cl 29,54%, C 30,00%, H 4,17%, N 11,67%.
Gef.: Co 24,58%, Cl 29,71%, C 30,21%, H 4,30%, N 12,17%.

Wasser löst sehr leicht zu einer blauen Flüssigkeit, die beim Erhitzen allmählich grün, dann gelb wird und schliefslich unter Entweichen des Karbylamins Kobaltchlorür hinterläfst. Durch Salzsäure wird dieser Prozefs sehr beschleunigt. Auf Zusatz von Lauge fällt Kobalthydroxydul aus, während eine blaue, stark nach Isonitril riechende Lösung entsteht. Durch Silbernitrat wird sofort alles Chlor gefällt.

Die Bildung einer Verbindung mit dreiwertigem Kobalt konnte nicht beobachtet werden.

Anlagerungen von Isonitrilen an Eisenhalogenverbindungen.

Eisenchlorid-dis-äthylkarbylamin.

7 g absolut trockenes wasserfreies Eisenchlorid werden in 50 ccm Äther I gelöst, und die filtrierte Lösung mit 4 ccm Äthylkarbylamin versetzt. Sofort fällt unter starker Wärmeentwicklung ein dunkelbraunes Öl aus, das nach wiederholtem Extrahieren mit Äther zu tiefgelben Kristallen erstarrt. Die Substanz wird mit wenig absolutem Alkohol und Äther gewaschen, auf Ton getrocknet und ins Vakuum über Phosphorpentoxyd gebracht. Die derben, gelben Prismen zeigen lebhafte Polarisationsfarben und sind sehr hygroskopisch.

Folgende Analysenwerte wurden gefunden:

0,0993 g Substanz: Fe_2O_3 0,0297 g, AgCl 0,1512 g.

$FeCl_3$, $2C_2H_5NC$.

Ber.: Fe 20,56%, Cl 39,10%.
Gef.: Fe 20,97%, Cl 38,47%.

Die Verbindung löst sich in Wasser mit goldgelber Farbe glatt auf. Auf Zusatz von Silbernitrat spaltet sie sofort alles Chlor als Chlorsilber ab. Mit Lauge gibt sie zunächst leichte Trübung, dann Eisenhydroxyd und Isonitril. Die gelbe salzsaure Lösung gibt mit Ferrocyankalium Berlinerblau-Reaktion; ebenso tritt mit Rhodankalium sofort Bildung von Ferrirhodanid ein. Das Eisen ist also in der Ferriform vorhanden.

Wird das Äthylkarbylamin in erheblichem Überschufs angewendet, so bildet sich wohl auch ein Eisenchlorid-tris-äthylkarbylamin, das aber nicht in völlig reiner Form gefafst werden konnte.

Eisenchlorid-tris-phenylkarbylamin.

Wenn man eine filtrierte Lösung von trockenem wasserfreien Eisenchlorid in absolutem Äther mit 1 ccm Phenylkarbylamin, gelöst in 15 ccm Äther, versetzt, bildet sich sofort ein dunkel gefärbtes Harz. Nach zwei Tagen wird abfiltriert, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Substanz bildet dicke, dunkelgrüne Platten.

Analysen:

0,1239 g Substanz: CO_2 0,2418 g, H_2O 0,0371 g.
0,0949 g Substanz: Fe_2O_3 0,0164 g, AgCl 0,0875 g.
$FeCl_3$, $3C_6H_5NC$.

Ber.: Fe 11,86%, Cl 22,58%, C 53,50%, H 3,18%.
Gef.: Fe 12,09%, Cl 22,80%, C 53,26%, H 3,33%.

In Wasser löst sich der Körper nur unter Zersetzung mit saurer Reaktion. Das gelbe Filtrat liefert mit Kalilauge gelbe Flocken, die beim Erhitzen unter Entweichen von Isonitril in Eisenhydroxyd übergehen; ebenso wirkt Ammoniak. Ferrocyankalium ruft eine hellgrüne Fällung hervor, die beim Erhitzen blafs grüngelb wird und nach Zusatz von Salzsäure blaue Flocken liefert. Der mit Ferricyankalium gebildete grünlich-gelbe Niederschlag wird auch nach Zusatz von Säure nicht blau. Rhodankalium verdrängt unter Rotfärbung das Isonitril.

Oxydiferrichlorid-tetrakis-äthylkarbylamin.

Versetzt man eine trocken-ätherische Lösung von wasserfreiem Eisenchlorür mit Äthylkarbylamin, so entsteht eine grünliche Trübung. Nach mehreren Stunden scheiden sich bei Luftzutritt gelbe, viereckige, dicke Tafeln ab, die mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Die Kristalle zeigen lebhafte Polarisationsfarben.

Analysen:
0,1501 g Substanz: AgCl 0,1750 g,
0,1082 g Substanz: CO_2 0,1171 g, H_2O 0,0389 g,
0,1147 g Substanz: Fe_2O_3 0,0368 g.

OFe_2Cl_4, $4C_2H_5NC$.
Ber.: Fe 22,81%, Cl 28,94%, C 29,39% H 4,08%.
Gef.: Fe 22,63%, Cl 28,82%, C 29,52%, H 3,99%.

In Wasser lösen sich die Kristalle leicht auf, mit gelber Farbe; auf Zusatz von Kalilauge bilden sich gelbe Flocken, die beim Erhitzen unter Entwicklung von Isonitril Eisenhydroxyd abscheiden. Gegen Ferro- und Ferricyankalium, wie gegen Rhodankalium verhält sich der Körper wie reines Ferrisalz. Der bei der Darstellung nicht ausgeschlossene Luftsauerstoff hat demnach vollkommene Oxydation zu dreiwertigem Eisen bewirkt.

Das hier ersichtliche Oxydationsbestreben der primär wohl anzunehmenden Ferroverbindung äufsert sich auch bei Anwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel, wie folgende Substanz beweist.

Oxydiferri-pentakis-äthylkarbylamin.

Eine sechsprozentige trocken-methylalkoholische Lösung von Ferrochlorid wird mit der dreifach molekularen Menge Äthylkarbylamin vermischt, worauf sofort tief rotbraune Färbung eintritt. Nach mehrstündigem Stehen, eventuell nach geeigneter Konzentration im Vakuum, fallen glänzend goldgelbe Kristalle in vorzüglicher Ausbeute nieder.

Wie Herr Dr. Steinmetz die Güte hatte mitzuteilen, sind diese rautenförmige Blättchen mit einem ebenen Winkel von 46¾°; der einen Kante geht eine Kombinationsstreifung parallel, und die Auslöschungsrichtung zwischen gekreuzten Nikols hat dieselbe Lage. Die Schwingungen parallel der Auslöschungsrichtung sind orange, senkrecht dazu zitronengelb gefärbt. Im konvergenten polarisierten

Licht sieht man am Rande des Gesichtsfeldes über der nicht parallel auslöschenden Kante eine optische Axe; die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Rautenebene ca. 45° gegen die Streifung geneigt.

Getrocknet wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd.

Analysen:

0,1381 g Substanz: Fe_2O_3 0,0412 g,
0,1147 g Substanz: AgCl 0,1220 g,
0,1274 g Substanz: CO_2 0,1559 g, H_2O 0,0594 g,
0,1349 g Substanz: N 0,0176 g N.

OFe_2Cl_4, $5C_2H_5NC$.
Ber.: Fe 20,51%, Cl 26,02%, C 33,02%, H 4,58%, N 12,84%.
Gef.: Fe 20,87%, Cl 26,29%, C 33,37%, H 5,17%, N 13,06%.

Wasser löst sehr leicht mit gelber Farbe. Kalilauge oder Ammoniak bewirken zunächst nur rötlichgelbe Trübung, die allmählich unter Austritt von Isonitril in Eisenhydroxyd übergeht. Silbernitrat erzeugt nur eine blafsgelbe Opaleszenz, keinen Niederschlag; nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure fällt aber alles Chlor als Chlorsilber nieder. Aus dieser nicht unbeträchtlichen Beständigkeit folgt die komplexe Natur dieser Verbindung. Dementsprechend gibt auch Ferrocyankalium nur eine blaugrüne Färbung, und erst auf Zusatz von Salzsäure fallen die Flocken von Berlinerblau aus. Ferricyankalium bewirkt grünbraune Färbung und auch bei Gegenwart von Salzsäure keine Fällung. Rhodankalium zeigt unter Austritt von Isonitril die bekannte rote Ferrireaktion.

Auffallenderweise hat also in Gegenwart von Äthylkarbylamin, das als Reduktionsmittel gelten kann (z. B. Quecksilberchlorid zum Chlorür zu reduzieren vermag), doch die Oxydation zum Ferrisalz stattgefunden, und zwar sowohl in methylalkoholischer wie auch in ätherischer Lösung. Doch ist zu beachten, dafs selbst Ferrocyankalium an der Luft teilweise in Ferricyankalium übergeht, wenn ein Viertel der zur Alkalibindung nötigen Menge Salzsäure zugesetzt wird.

Die Festigkeit, mit der das Äthylkarbylamin am Eisensalz haftet, läfst sich aus folgendem Versuch entnehmen:

2 g Ferrochlorid wurden unter Kohlendioxydatmosphäre in Methylalkohol gelöst, dann 3 ccm Äthylkarbylamin und hierauf 2 ccm wasserfreier Blausäure zugegeben. Im Vakuum über Schwefelsäure kristallisierten die gelben Rhomben der oben beschriebenen Ver-

bindung rein aus. Sie gaben auch bei der quantitativen Analyse genau die vorigen Werte und liefsen qualitativ keinen Unterschied erkennen. Daraus folgt, dafs Cyanwasserstoff mit dem schon vorhandenen Karbylamin nicht mehr konkurrieren kann.

Wenn man aber eine methylalkoholische Eisenchlorürlösung allein mit reiner Blausäure versetzt, so fällt sehr schnell in guter Ausbeute ein tiefblauer Niederschlag heraus, der in seinem Verhalten dem an der Luft oxydierten Ferrosalz des Ferrocyanwasserstoffs gleicht, sich aber von diesem durch einen Gehalt an gebundenem Methylalkohol unterscheidet.

Die Versuche, Acetonitril an Eisenchlorid, Eisenchlorür oder Kobaltchlorür anzulagern, blieben ohne Erfolg. Stets bildeten sich dunkle Harze, die durch Feuchtigkeit leicht in Ammoniak, Essigsäure und basisches Salz gespalten wurden.

Ferrocyanwasserstoff-äthylkarbylamin.

2 g trockene Ferrocyanwasserstoffsäure gaben mit 4 ccm Äthylkarbylamin und 30 ccm Äther I nach zwei Wochen eine Abscheidung einer hellbräunlichen Substanz. Das Isonitril war hierbei, wie der starke Geruch zeigte, im Überschufs vorhanden. Der Körper wurde nach dem Auswaschen mit Äther farblos und zeigte Doppelbrechung.

Analysen:
0,0571 g Substanz: Fe_2O_3 0,0167 g,
0,1379 g Substanz: CO_2 0,2002 g, H_2O 0,0491 g,
0,1255 g Substanz: N 0,0455 g.

$Fe(CN)_6H_4 . 1C_2H_5NC$.
Ber.: Fe 20,66 %, C 39,85 %, H 3,32 %, N 36,16 %.
Gef.: Fe 20,47 %, C 39,60 %, H 3,23 %, N 36,26 %.

Der Körper löst sich klar in Wasser mit rotbrauner Farbe. Mit Ferrosulfat tritt eine bläuliche Trübung auf, die durch Zusatz von Salzsäure heller wird. Mit Ferrichlorid gibt die Substanz intensive Berlinerblau-Reaktion. Heifse Natronlauge entwickelt Karbylamingeruch.

5. Kaliummolybdänylcyanid.

Zur Darstellung verfährt man nach K. A. Hofmann[1]) und v. d. Heide folgendermafsen:

1) Z. f. an. Ch. 12, (1896) 278.

30 g Ammonmolybdat werden in 200 g Wasser gelöst und mit 40 g Jodkalium, gelöst in 200 ccm rauchender Salzsäure, versetzt. Der gröfsere Teil der überschüssigen Salzsäure wird mit Kalilauge abgestumpft, so dafs die Flüssigkeit noch schwach sauer reagiert. Zu dem orange-braunen Brei wird eine Lösung von 30 g reinstem Cyankalium in 200 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zugegeben. Nach einiger Zeit filtriert man und bringt von neuem Kalilauge hinzu (auf 280 ccm des blauen Filtrats 200 ccm 50-prozentiges Kali). Auf Zusatz von 300 ccm Sprit scheiden sich jetzt bei 5° die prachtvoll rosaroten Kristalle ab. Filtriert man und versetzt das blaue Filtrat wieder mit Sprit und Äther, so scheiden sich nach weiteren 24 Stunden wieder die roten Kristalle ab. Die Substanz wird auf Ton getrocknet und über Phosphorpentoxyd ins Vakuum gebracht.

Nach Herrn Dr. Steinmetz sind die Kristalle rechtwinklig begrenzte Prismen von rhombischem Querschnitt und paralleler Auslöschung. Im konvergenten Licht sieht man senkrecht zur längeren Prismenkante einen schwarzen Balken, der Kristall ist also optisch zweiachsig. Das System ist das rhombische. Die Absorption ist parallel der Prismenkante etwas stärker als parallel der Basiskante.

Analysen:

0,3353 g Substanz: MoO_3 0,0977 g, K_2SO_4 0,2366 g,
0,3050 g Substanz: AgCN 0,3342 g,
0,2298 g Substanz: MoO_3 0,0663 g, K_2SO_4 0,1639 g.

$MoO_2 . 4CNK . 6H_2O$.

Ber.: Mo 19,31 %, K 31,5 %, CN 20,92 %.
Gef.: Mo 19,43, 19,23 %, K 31,70 %, 31,97 %, CN 21,26 %.

Die blaue Lösung zeigt im Absorptionsspektrum einen dunklen Streifen, der das Gelb auslöscht (630 μμ — 555 μμ). Die rote Substanz selbst zeigt weder im auffallenden Licht eines Auerbrenners noch im Bogenlicht charakteristisches Reflexionsspektrum.

Von verdünnten Säuren wird die Substanz in der Kälte nicht zersetzt. Konzentrierte Salzsäure bewirkt unter Braunfärbung Spaltung, konzentrierte Salpetersäure oxydiert sofort zu einer farblosen Flüssigkeit. Mit Silbernitrat entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, der auf Zusatz von Salpetersäure weifses Cyansilber zum Vorschein kommen läfst. Nitroprussidnatrium erzeugt schöne Grünfärbung.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit führte zu folgendem Resultate:

$^1/_{32}$ Mol.-Lösung: $\lambda = 371{,}8$
$^1/_{1024}$ „ „ $\lambda = 414{,}7$
$\Big\}$ $t = 18{,}3^0$.

Vergleicht man die Leitfähigkeit des Ferrocyankaliums mit der Leitfähigkeit einer Lösung des Salzes, die, einem Grammatom Eisen entsprechend, ein Grammatom Molybdän pro Liter enthält, so bekommt man folgende Tabelle:

λ für die Konzentration	$^1/_{32}$	$^1/_{1024}$
$FeCy_6K_4$ (nach Walden)	115,6	162,7
$FeCy_6K_4$ (von mir bestimmt)	104,5	162,8
$MoO_2.4CNK.6H_2O$ (von mir bestimmt) . .	106,08	142,13

Es zeigt sich also der Gröfsenordnung nach Übereinstimmung in den Werten für die Leitfähigkeit.

Auch die Molekulargewichtsbestimmung der Substanz durch Gefrierpunktserniedrigung in wässeriger Lösung deutet auf analoge Zusammensetzung hin, wie sie dem Ferrocyankalium zukommt:

1. 25 ccm Wasser; 0,1263 g Substanz:
   M 86,13.

2. 30 ccm Wasser; 0,3636 g Substanz:
   M 80,65.

Es tritt also, da das Molekulargewicht der Substanz aus der Formel = 496,5 folgt, in Lösung ein Zerfall in fünf Bruckstücke ein, nämlich in $[MoO_2.4CN]$ und 4K.

6. Kristallisierte Eisenmethylate.

Durch Untersuchungen von Claisen, Wislicenus und Hantzsch[1]) sind Ferriverbindungen mit Diketonen und Ketosäureestern in reiner kristalliner Form bekannt geworden.

1) Ann. 323, 1 (1902).

In diesen und ähnlichen Fällen ist das Metall an den Sauerstoff der Hydroxyl-(Enol-)Gruppen gebunden. Es liegt die Frage nahe, ob nicht auch einfache Alkohole Ferrite liefern können.

Grimaux[1]) erhielt allerdings mit Natriumäthylat und Eisenchlorid in absolut alkoholischer Lösung aus dem vom Kochsalz abgezogenen Filtrat durch Eindunsten eine zähe amorphe Masse, die er Ferriäthylat nannte. Nicolardot[2]) wies aber nach, dafs solche Produkte stets Natrium oder Chlor enthalten, also Gemische sind.

Es zeigte sich nun, dafs Methylalkohol sehr leicht kristallisierte Ferrite liefert.

Dimethoxy-ferriformiat.

Dünner Eisendraht wird mit starker Ameisensäure gelöst und das durch Eindampfen erhaltene Ferroformiat in einer Kohlensäureatmosphäre mit Methylalkohol ausgezogen. Aus dem Filtrat fällt unter der Einwirkung von Luftsauerstoff sehr bald ein gelbes Pulver nieder, das aus hellgelben, an beiden Enden zugespitzten, doppelbrechenden Nadeln besteht. Nach kurzem Waschen mit Methylalkohol und trockenem Äther ist die Substanz völlig rein.

Analysen:
0,0688 g Substanz: Fe_2O_3 0,0338 g,
0,1060 g Substanz: CO_2 0,0843 g, H_2O 0,0407 g.

$(CH_3O)_2FeO_2CH$.
Ber.: Fe 34,29 %, C 22,08 %, H 4,29 %.
Gef.: Fe 34,39 %, C 21,71 %, H 4,27 %.

Zur Feststellung der Säuremenge wurden 0,1500 g Substanz mit überschüssiger $\frac{1}{10}$-n-Kalilauge versetzt und im Filtrat das Alkali mit $\frac{1}{10}$-n-Salzsäure zurücktitriert. Hierbei wurde ein Verbrauch von 8,6 ccm Lauge gefunden, während die vorstehende Formel 9,0 ccm verlangt.

Der Nachweis der Methoxylgruppe geschah durch Berührung mit einer glühenden Kupferspirale und Erkennung des entweichenden Formaldehyds.

Die Festigkeit der Verbindung geht unter anderem namentlich aus ihrer Entstehung in Gegenwart von Äthylkarbylamin hervor.

1) Bull. soc. chim. [2] 41, 157.
2) Compt. rend. 140; 857.

Trotzdem sich dieses, wie oben erwähnt, leicht mit Ferro- und Ferrichlorid zu gut kristallisierenden Körpern verbindet, fällt doch aus einer mit Äthylkarbylamin versetzten methylalkoholischen Ferroformiatlösung das reine Ferrit $(CH_3O)_2FeO_2CH$, heraus. Für das so entstandene Produkt wurden folgende Werte gefunden:

Fe 34,5%, C 21,89%, H 4,8%.

Gelegentlich dieser Reaktion wurde der Körper zuerst erhalten.

Beim Aufbewahren in trockener Atmosphäre oder im Vakuum erfolgt keine Dissoziation. Wasser löst allmählich unter Abscheidung roter Flocken. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht sofort eine klare gelbe Lösung, die mit Rhodankalium, Ferro- und Ferricyankalium reine Ferrireaktionen gibt.

Die Bildung dieses Ferrites beruht, neben der auffallend schnellen Oxydation des Eisens in alkoholischer Lösung, auf Alkolyse, d. h. auf dem Austritt von Säure und Veresterung des basischen Ferrisalzes mit dem Alkohol, — ein Vorgang, der wohl allgemein in alkoholischen Eisensalzlösungen stattfindet und sich auch bei Ferrochlorid und Ferrosulfat nachweisen liefs, wenngleich nicht in allen Fällen gut kristallisierte Produkte erhalten werden konnten. Sicher gehören hierher auch die von K. A. Hofmann[1]) und F. Höchtlen aus alkoholischen Lösungen von Ferrochlorid und Ferrocyanwasserstoff dargestellten blauen Verbindungen, aus denen der gebundene Alkohol durch Trocknen nicht entfernt werden konnte.

Dimethoxy-ferriacetat.

Dieser Körper entsteht analog dem vorhergehenden, wenn man statt Ferroformiat das essigsaure Salz anwendet. Aus dem braunroten Filtrat scheiden sich an der Luft alsbald feine gelbe, doppelbrechende Prismen ab, die nach kurzem Auswaschen mit Wasser und Methylalkohol analysenrein sind.

Folgende Resultate wurden erhalten:
0,1232 g Substanz: Fe_2O_3 0,0556 g,
0,2652 g Substanz: Fe_2O_3 0,1204 g,
0,1111 g Substanz: CO_2 0,1118 g, H_2O 0,0530 g.

$(CH_3O)_2FeO_2C.CH_3$.
Ber.: Fe 31,58%, C 27,12%, H 5,08%.
Gef.: Fe 31,60%, 31,76%, C 27,44%, H 5,30%.

1) Ann. 337, 31.

Die Acetatgruppe in dieser Verbindung wurde, aufser durch Titration, durch Isolierung des Silbersalzes nachgewiesen. Die Methoxylgruppen konnten auch hier wie im vorangehenden Falle an der Bildung von Formaldehyd mittelst einer glühenden Kupferspirale erkannt werden. Alles Eisen ist in der Ferriform gebunden.

Man kann also in diesem Typus den Säurerest ohne bemerkenswerte Verschiebung des Ganzen wechseln, nicht aber läfst sich an Stelle von Methylalkohol der Äthylalkohol mit ähnlichem Erfolg verwenden.

Allerdings werden auch äthylalkoholische Lösungen von Ferrosalzen an der Luft schnell oxydiert, aber die Produkte sind leicht löslich und hinterbleiben erst nach dem Eindunsten im Vakuum als rote Pulver, die auf zwei Säurereste nur eine Äthoxylgruppe zu enthalten scheinen. Sie lösen sich in Wasser mit rotbrauner Farbe klar auf und zeigen reine Ferrireaktion. Die Analyse des fast reinen Acetats stimmte genügend auf die Formel $C_2H_5O.Fe(O_2C.CH_3)_2$.

Berechnet: Fe 25,52%, C 32,87%, H 5,02%.
Gefunden: Fe 25,27%, C 32,23%, H 5,45%.

Das Verbleiben von zwei Säureresten in der Ferriäthylalkoholverbindung zum Unterschied von dem Methylat wird verständlich, wenn man bedenkt, dafs der Äthylalkohol im Zusammenhang mit seiner kleineren Dielektrizitätskonstante hinsichtlich seiner dissoziierenden Wirkung beträchtlich absteht vom Methylalkohol, der seinerseits physikalisch und chemisch vielfache Annäherung an das Wasser erkennen läfst.

Bemerkungen zur Ausführung der Analysen.

Metall- und Halogenbestimmung.

Metall- und Chlorbestimmung wurden meist in einer Portion vorgenommen. Zu diesem Zweck wird die Substanz mit einem Gemisch von reinstem Salpeter und Soda (15 Tl. Salpeter, 2 Tl. Soda) gemengt und in einem Rosetiegel mit Deckel von oben und unten her erhitzt. Dabei mufs die untere und obere Schicht im Tiegel die Soda-Salpetermischung bilden; dazwischen liegt das Gemisch aus der Substanz und Soda-Salpeter. Man erhitzt etwa 12 Stunden lang mit starker Teclu-Flamme von oben her und 3—4 Stunden mit kleiner, den Boden des Tiegels nicht berührender Flamme von unten. Wird zu jeder Oxydation ein neuer Rosetiegel verwendet, so löst sich die im Tiegel schwach zusammengesinterte Substanz bis auf das Metall glatt auf, ohne dafs gröfsere Mengen Kieselsäure sich vom Tiegel ablösen. Der weitere Gang der Analyse ist der übliche.

Bei den Eisenkörpern ist es besser, die Metallbestimmung in einer gesonderten Portion durch Abdampfen mit konzentrierter Schwefelsäure und Glühen vorzunehmen.

Die Molybdän- und Kaliumbestimmungen wurden nach der von K. A. Hofmann angegebenen Methode[1]) ausgeführt.

Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmung.

Die Schwierigkeiten, mit denen Kohlenstoff- und Stickstoffanalysen bei den Isonitrilen verbunden sind, hat schon Nef[2]) hervorgehoben. Die Substanz wurde im Schiffchen verbrannt; das Rohr war mit Kupferoxyd und Bleichromat beschickt. Stets wurden zwei lange, gut reduzierte Kupferspiralen vorgelegt.

---

1) Z. f. an. Ch. 12, 282.
2) Ann. 270, 276.

Lebenslauf.

Ich wurde am 23. Juli 1885 zu Godesberg am Rhein als Sohn des Privatlehrers Emil Bugge und dessen Ehefrau Martha, geb. Kröger, geboren. Den ersten Unterricht erteilte mir mein Vater; von 1900—1904 besuchte ich das Realgymnasium zu Wiesbaden, das ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife verliefs. Von da ab bis heute widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität München. Im Mai 1906 legte ich mein Verbandsexamen und im folgenden Jahre das Doktorandum ab. Seit Anfang 1906 war ich Medizinerassistent, vom Oktober dieses Jahres an Saalassistent in der anorganischen Abteilung unter Herrn Prof. K. A. Hofmann.